

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56—11980

⑫ Int. Cl.³
 C 09 K 3/00
 D 21 H 1/40

識別記号 庁内整理番号
 6526—4H
 7107—4L

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月5日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

④ 工程剝離紙用樹脂組成物

⑤ 特 願 昭54—87322
 ⑥ 出 願 昭54(1979)7月10日
 ⑦ 発明者 高見沢稔
 安中市磯部3—17—3
 ⑧ 発明者 篠原紀夫
 安中市磯部3—19—1
 ⑨ 発明者 山本靖
 高崎市八幡町992—4
 ⑩ 発明者 谷野助
 徳島県板野郡藍住町奥野字前川

(番地なし)
 ⑪ 発明者 高野清志
 徳島市北田宮3—7—30
 ⑫ 発明者 森文明
 阿南市新野町常政64
 ⑬ 出願人 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町2丁目6
 番1号
 ⑭ 出願人 徳島精油株式会社
 徳島市北田宮三丁目8番40号
 ⑮ 代理人 弁理士 山本亮一

明細書

1. 発明の名称

工程剝離紙用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (1) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の

15～50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



(式中のRは二価炭化水素基を表し、nは0または1である)で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノポリシロキサンで変性してなるシリコーン変性アルキド樹脂

100重量部、

および

(2) ポリイソシアネート化合物 5～450重量部。
 からなる工程剝離紙用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は工程剝離紙用樹脂組成物に関するものであり、より具体的にはウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ酸樹脂などからキヤステイング法などにより、合成皮革を製造する際に使用される工程紙用剝離剤組成物で、工程剝離剤としての一般的品質はもちろん剝離性、特に高温での剝離性、光沢などにすぐれた新規な剝離剤組成物に関するものである。

従来、工程紙の表面を難型性(剝離性)にするための樹脂組成物としては、ポリプロピレン系、アミノアルキル樹脂系、シリコーン系の3種が代表的なものとして知られている。しかしながら、ポリプロピレン系のものは、繰り返し使用された場合の剝離性の持久性にはすぐれているが、比較的高温での使用には限界があり、この場合に剝離面が傷つき易く、またエナメル(強光沢)タイプの製品(合成皮革等)が得られないなどの難点を

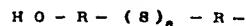
有している。

他方、アミノアルキド樹脂系のものは光沢にすぐれている反面耐熱性に乏しく、またシリコーン系のものは耐熱性の点ではすぐれているが、光沢が悪いためエナメルタイプの合成皮革用には向きであるなどの弊点を有している。

本発明は耐熱性にすぐれており、良好な光沢を有し（光沢にすぐれた製品が得られる）、しかも剥離性のよい工程剝離紙を得るために新規な剝離剤成物を提供しようとするもので、これは

(I) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の

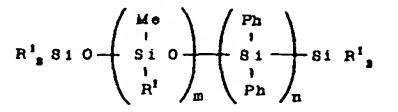
15～50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



（式中のRは二価炭化水素基を表し、aは0または1である）で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノボリシロキサンで改性してなるシリコーン変性アルキド樹脂

- 3 -

このオルガノボリシロキサンの分子構造は、前記したように耐熱性にすぐれており、良好な光沢を有し、剥離性のよい工程剝離紙を得るという本発明の目的ないし効果が達成される限り、直鎖状構造のもののはか、分枝鎖状構造（三次元構造）のいずれでもよいが、アルキド樹脂との相溶性に比較的すぐれているものが望ましい。分子構造の詳ましい具体例をあげれば次のとおりである。



..... (II)

上記式においてMeはメチル基、Phはフェニル基を示し、m、nは正の整数で、m+nは30～1000より望ましくは50～200である。 R^1 は有機基を示すがそのうち少なくとも1個は前記した式(I)で示されるヒドロキシ基置換有機

- 5 -

および

(II) ポリイソシアネート化合物

5～450重量部。

からなるものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される(I)成分はシリコーン変性アルキド樹脂であるが、この変性に使用するシリコーンは、1分子中のけい素原子に結合した有機基の15～50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



（式中のRおよびaは前記のとおり）で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノボリシロキサンであることが必要とされるが、残りの有機基はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基、ハロゲン、レアノ基等で置換されたアルキル基などのいずれでもよい。

- 4 -

基であり、かつ全有機基中フェニル基は15～50モル%である。 R^1 のさらに残りの基はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基、ハロゲン、シアノ基等で置換されたアルキル基などのいずれでもよい。

本発明においてオルガノボリシロキサン中のフェニル基が15～50モル%とされ、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個が前記式(I)で示されるヒドロキシ基置換有機基とされる理由は、このようなオルガノボリシロキサンを使用することにより、剥離性、光沢、合成皮革用樹脂に対するはじきなどの性能を満足することができるからである。

前記(I)式のヒドロキシ基置換有機基中のRは二価炭化水素基、aは0または1を示し、このような有機基としては $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_3$ 、 CH_3- 、 $-(CH_2)_b-S-(CH_2)_c-$ （bは1または2、cは2または3）が例示される。

- 6 -

上記オルガノポリシロキサンを使用して、(1)成分であるシリコーン変性アルキド樹脂を得る方法としては、主に(1)アルキド樹脂を得る方法と成反応する多価アルコールと脂肪酸、多塩基酸等とを反応させる際に前記オルガノポリシロキサンをアルコール成分として同時に反応させる方法、(2)あらかじめ合成された一般的のアルキド樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させる方法の2通りがある。

(1)の方法において使用される脂肪酸等としては従来アルキド樹脂の製造に用いられているいずれのものでもよく、これにはオクチル酸、ラウリン酸、パルミチン酸などの飽和脂肪酸、ヤシ油、ヤシ油脂肪酸、ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸、大豆油、大豆油脂肪酸などのような不飽和油および不飽和油脂肪酸などが例示されるが、制御性、塗膜性能などの点からは油長0～60好ましくは20～40のものが適当である。また、多塩基酸として

- 7 -

は無水フタル酸、イソフタル酸、アシビン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水トリメリット酸などが例示される。なお、安息香酸が併用されることもある。

また、多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコールやグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどが例示される。

(2)の方法は脂肪酸、多塩基酸等の成分と、多価アルコールと、オルガノポリシロキサンを所定の割合で混合し加熱縮合反応させる一般的方法によればよいが、これはまた脂肪酸、多塩基酸等の成分とオルガノポリシロキサンとを先に反応させ、ついで多価アルコールと多塩基酸とを加え再び加熱縮合反応させるという方法によつてもよい。反応比は脂肪酸、多塩基酸等の成分と多価アルコ-

- 8 -

ルとの比をOH/COOH 当量が1.0～1.6好ましくは1.2～1.4となるようにすることが望ましく、またオルガノポリシロキサンは最終的に得られるシリコーン変性アルキド樹脂固型分に対して0.1から50重量%好ましくは1から40重量%までの範囲となるように使用することが望ましい。反応温度は一般的のアルキド樹脂を合成する際の温度に準じて定められよく、通常は180～230℃が適当である。

つぎに、(2)の方法は合成された一般的のアルキド樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させることにより行われるが、この際に使用されるアルキド樹脂としては油長0～60好ましくは20～40、ヒドロキシル値1～30好ましくは~~20～30~~を有するヤシ油またはヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸、米糠油脂肪酸を用いて製造されたものが望ましい。

- 9 -

このようなアルキド樹脂にオルガノポリシロキサンを反応させる反応温度は、通常、60～200℃好ましくは100～180℃とすればよく、反応の進行は粘度、触値、ヒドロキシル値を随時に測定することにより確認することができる。したがつて加熱縮合反応はこれらの値が所望の値になるまで続けるべき。オルガノポリシロキサンの使用量は、前記(1)の方法の場合と同様に最終的に得られるシリコーン変性アルキド樹脂固型分に対して0.1～50重量%好ましくは1～40重量%となるようにすることが望ましい。

なお、(2)の方法を実施する場合にアルキド樹脂にアミノ樹脂などを少量の割合で併用することは差支えない。

つぎに、(3)成分であるポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネ

- 10 -

ートなどが、そのままあるいは混合して使用してもよろしくないが、性や貯蔵安定性などの点から、たとえばデスマジユールTT、デスマジユールL、デスマジユールN、デスマジユールIL、デスマジユールHL（以上バイエル社製、商品名）などのジイソシアネートの多価アルコールアグリコル体、ジイソシアネートの2量体あるいは高分子などを用いる方が好ましい。

(イ)成分と(ロ)成分の配合割合は、(イ)成分の100重量部あたり、(ロ)成分を5～450重量部とすることが最もよく、この範囲外では目的とするすぐれた性能を有する工程剥離紙を得ることができない。

なお、本発明の工程剥離紙用樹脂組成物には、必要に応じ、通常のアルキド樹脂、アクリル樹脂、シリコーン変性アクリル樹脂等を配合することは差支えない。

本発明の樹脂組成物は、通常、溶剤溶液とされ

特開昭56-11980(4)
ていることがその使用上便利であり、このために使用される溶剤としては(イ)成分や(ロ)成分と反応性を有しないものであればよく、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどの1種または2種以上の混合物が使用される。使用量は通常樹脂固形分が10～60%の範囲となるようすればよい。

以上の方法で得られた樹脂組成物はコート紙に塗布し、130～200℃で加熱硬化することにより剥離性にすぐれた光沢面を有する工程紙が得られる。

本発明によつて得られる樹脂組成物を用いた工程剥離紙は、従来の工程紙に比べ光沢がよく、さらに剥離性、耐熱性にすぐれたものであり、また合成皮革を製造する場合、高温短時間処理が可能であり、生産面での合理化が期待できる。

また、本発明によつて得られる剥離剤は空膜も

-11-

強く反復剥離性にもすぐれしており、エナメルタイプからつや消し剤を配合したつや消しタイプまで全てに適用可能な新規剥離剤組成物である。

つぎに、本発明の具体的実施例をあげる。

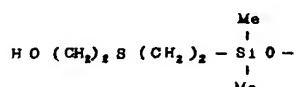
合成例 1

〔オルガノポリシロキサンの合成〕

分子量両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位65モル%とジフェニルシロキサン単位35モル%から構成されてなる粘度1900センチボイス(25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン700ダッシュ、2-メルカブトエタノール13.3ダッシュ、光反応促進剤としてのベンゾフェノン2ダッシュ、さらに反応媒としてのトルエン700ダッシュをフラスコに仕込み、ついでこのフラスコ内に上部から100Wの高圧水銀灯を挿入し、2時間照射して反応させた。

反応混合物からトルエンを減圧下に留去したところ、上記原料ジオルガノポリシロキサンの分子

触両末端が式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度2500センチボイスを有するヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノポリシロキサンが705ダッシュ得られた。

合成例 2

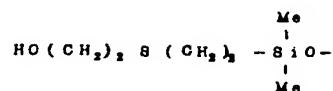
〔オルガノポリシロキサンの合成〕

分子量両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位75モル%とジフェニルシロキサン単位25モル%から構成されてなる粘度1000センチボイス(25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン1000ダッシュ、2-メルカブトエタノール16ダッシュ、ベンゾフェノン4ダッシュ、さらにトルエン1000ダッシュをフラスコに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させ

-12-

-13-

たところ、上記原料ジオルガノボリシロキサンの分子鎖両末端が式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度 2000 センチボイズ (25°C) を有するヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノボリシロキサンが 1005 ダ得られた。

合成例 3

(オルガノボリシロキサンの合成)

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位 8.5 モル % とジフニルシロキサン単位 1.5 モル % から構成されてなる粘度 300 センチボイズ (25°C) を有する原料ジオルガノボリシロキサン 800 ダ、2-メルカブトエタノール 40 ダ、ベンゾフェノン 5 ダ、さらにトルエン 800 ダをフラスコに仕

- 15 -

なるようにトルエンで希釈してシリコーン変性アルキド樹脂液 1080 部を得た。物性は下記のとおりであつた。

粘 度 (注)	D
酸 値	3.0
ヒドロキシル値	6.5
(注) 粘度はガードナ粘度計による値 (25°C)	
、以下同様。	

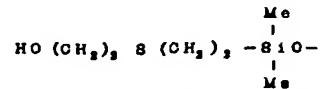
合成例 5

(シリコーン変性アルキド樹脂の合成)

合成例 3 で得たヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノボリシロキサン 32 部、ヤレ油脂肪酸 200 部、無水フタル酸 290 部およびグリセリン 197 部を反応器に仕込み、合成例 4 と同様に反応させ、トルエンで希釈して固型分 60 重量 % のシリコーン変性アルキド樹脂液 1100 部を得た。物性は下記のとおりであつた。

- 17 -

特開昭56-11980(5)
込み、前例と同様にして光照射し反応させたところ、上記原料ジオルガノボリシロキサンの分子鎖両末端が式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度 800 センチボイズ (25°C) を有するヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノボリシロキサンが 830 ダ得られた。

合成例 4

(シリコーン変性アルキド樹脂の合成)

合成例 1 で得たヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノボリシロキサン 109 部 (重量部を示す、以下同様)、ヤレ油脂肪酸 172 部、無水フタル酸 249 部およびグリセリン 169 部を反応器に仕込み、窒素ガスふん囲気にて内温 150~200°C で約 8 時間反応させた後、固型分が 60 重量 % に

- 16 -

粘 度	K
酸 値	2.8
ヒドロキシル値	7.6

合成例 6

(シリコーン変性アルキド樹脂の合成)

ヒドロキシ基置換有機基含有
合成例 1 で得たジオルガノボリシロキサン 30
部、大豆油脂肪酸 224 部、無水フタル酸 249
部およびグリセリン 169 部を反応器に仕込み、
合成例 4 と同様にして反応させ、トルエンで希釈して固型分 60 重量 % のシリコーン変性アルキド樹脂液 1040 部を得た。物性は下記のとおりであつた。

粘 度	I ~ J
酸 値	3.5
ヒドロキシル値	7.0

合成例 7

- 18 -

実施例1

合成例4で得たシリコーン変性アルキド樹脂液7.3部とデスマジユールL2.7部を固型分が4.0%になるように希釈し、このワニスをコート紙〔神崎製紙機製、ミラコート紙、米坪130g/m²〕に塗膜が1.0μになるように施工し、熱風乾燥器中で150°C×1分硬化して工程剝離紙を得た。このものの光沢（村上色彩技術研究所製、75°）は9.9%であった。

また、この剝離紙上に一液型ポリウレタン溶液〔大日本インキ化学工業機製、クリスピオン5516B〕を塗膜が2.0μになるように施工し、熱風乾燥器中で130°C×2分乾燥して剝離力試験に供した。このときの剝離力は6.8/3cmであった。またくり返し使用3回目の剝離力1.0g/3cmであった。

実施例2

合成例5で得たシリコーン変性アルキド樹脂

-20-

7.0部とデスマジユールL3.0部を使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、光沢10.25%、剝離力2.8g/3cm、くり返し使用3回目の剝離力6.0g/3cmであった。

実施例3

合成例4で得たシリコーン変性アルキド5.0部、トグレノール2411-60〔徳島精油機製、ヤレ油変性アルキド樹脂、油長3.3、6.0%キシレン溶液〕5.0部、デスマジユールL4.0部を実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、光沢10.2%、剝離力3.2g/3cmであった。

実施例4

合成例5で得たシリコーン変性アルキド樹脂3.5部、テスロイド795〔徳島精油機製、アクリル樹脂、粘度R、酸価7.0、ヒドロキシル価7.2、6.0%キシレン溶液〕3.5部とデスマジユ

ールL3.0部を使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、5日間放置した。光沢および剝離力を測定したところ、光沢10.1%、剝離力4.0g/3cm、くり返し使用3回目の剝離力9.0g/3cmであった。

実施例5

合成例7で得たシリコーン変性アルキド樹脂3.5部、テスロイド795を3.0部、デスマジユールL3.0部を使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、5日間放置した。光沢および剝離力を測定したところ、光沢10.0%、剝離力2.5g/3cm、くり返し使用3回目の剝離力5.0g/3cmであった。

実施例6

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノボリシロキサン4.0部とキシレン3.04部を反応器に仕込み、内温125-130°Cに保

-21-

-22-

持し、これに下記混合成分を3時間攪拌して一定速度で滴下した。

メタクリル酸	4.0部
メタクリル酸メチル	8.0
メタクリル酸ブチル	2.00
ステレン	4.0
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	4.0
α, α' -アソビスイソブチロニトリル	1.1
ジーニーブチルバーオキサイド	2
滴下終了後、同温度で5時間反応を続けてシリコーン変性アクリル樹脂液75.5部を得た。	
固形分	60.5%
粘度	N
ヒドロキシル値	2.5

実施例6

合成例6で得たシリコーン変性アルキド樹脂43部、合成例8で得たシリコーン変性アクリル

- 23 -

たところ、光沢102%、剥離力300g/3cm以上、くり返し使用3回目の剥離力300g/3cm以上、であつた。

特開昭56-11980(7)

樹脂2.9部、デスマジュールL2.8部を使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、光沢、剝離力を測定したところ、光沢100%、剝離力2.5g/3cm、くり返し使用3回目の剝離力50g/3cmであつた。

比較例1

工程紙用剝離剤テスピールSp.2504(徳島精油製、光沢型アミノアクリルアルキド樹脂)1.00部にドライヤー5.0を5部配合して、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測定したところ、光沢98%、剝離力150g/3cm、くり返し使用3回目の剝離力300g/3cm以上、であつた。

比較例2

工程紙用剝離剤トクシノール2411-6.0を3.5部、テスロイド795を3.5部、デスマジュールL3.0部を使用し、実施例1と同様にして工程剝離紙を作成し、同様に光沢、剝離力を測定し

- 24 -

手続補正書(自発)

昭和55年2月13日

特許庁長官 川原能雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第87322号

2. 発明の名称

工程剝離紙用樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206)信越化学工業株式会社

名称 徳島精油株式会社



4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地 水井ビル
(電話東京(270)0858, 0859)

氏名 井澤士山 本亮一



代理人

弁理士 山本亮一

- 25 -

特開昭56- 11980(8)

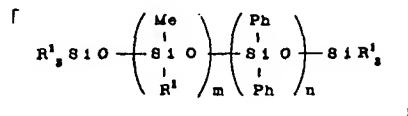
- 6) 第20ページ下4行における「10ダ/3cm」を「55ダ/3cm」と訂正する。
- 7) 第21ページ下6行における「32ダ/3cmであつた。」を「32ダ/3cm、くり返し使用3回目の側離力60ダ/3cmであつた。」と訂正する。
- 8) 第22ページ8行における「を30部。」を「を35部。」と訂正する。

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の項

6. 補正の内容

- 1) 明細書第5ページ8行の次に記載の化学式を下記のとおりに訂正する。



- 2) 第9ページ下3行における「、大豆油脂肪」を「、大豆油または大豆油脂肪」と訂正する。
- 3) 第11ページ2行における「もよ差支えないが」を「も差支えないが」と訂正する。
- 4) 第20ページ9行における「99%」を「102%」と訂正する。
- 5) 第20ページ下5行における「6ダ/3cm」を「25ダ/3cm」と訂正する。

以 上